

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40754

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/62	N J F		C 0 8 G 59/62	N J F
59/06	N H J		59/06	N H J
C 0 8 K 3/36			C 0 8 K 3/36	
C 0 8 L 63/00	N K X		C 0 8 L 63/00	N K X
H 0 1 L 23/29			H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平7-213076

(22)出願日 平成7年(1995)7月31日

(71)出願人 000246239

油化シエルエポキシ株式会社  
東京都港区西麻布4丁目17番30号

(72)発明者 村田 保幸

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル  
エポキシ株式会社開発研究所内

(72)発明者 早川 淳人

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル  
エポキシ株式会社開発研究所内

(72)発明者 中西 義則

三重県四日市市塩浜町1番地 油化シエル  
エポキシ株式会社開発研究所内

(74)代理人 弁理士 渡辺 秀夫

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂硬化剤、及びエポキシ樹脂組成物

## (57)【要約】

【課題】 低熔融粘度であって、耐熱、耐湿性が良好で低応力性の硬化物を形成するエポキシ樹脂硬化剤とこれを用いたエポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂と、3官能性または4官能性フェノール樹脂とからなるエポキシ樹脂硬化剤及びこの硬化剤とエポキシ樹脂とからなる組成物であって、半導体封止用に用いられる。

1

2

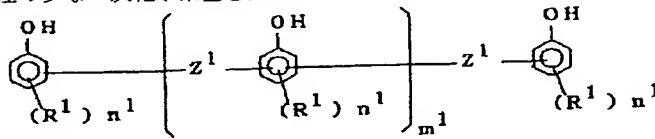
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記一般式(I)で表される低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つ\*

\*フェノール樹脂30～95重量部

一般式(I)

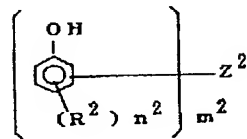
【化1】



(式中R<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、Z<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数5～15の2価の炭化水素基であり、m<sup>1</sup>は、平均値で1.0以下の数であり、n<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、0～4の整数である。)

(b) 下記一般式(II)で表される3官能性又は4官能性フェノール樹脂5～70重量部一般式(II)

【化2】



(式中R<sup>2</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、Z<sup>2</sup>は、炭素数1～15の3価又は4価の炭化水素基であり、m<sup>2</sup>は、3又は4の整数であり、n<sup>2</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、0～4の整数である。)

(c) (a)成分および(b)成分以外の構造の多価フェノール化合物0～40重量部からなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項2】 (a) 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂として、低分子量のテルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂、及びフェノールシクロヘキサン樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール樹脂を使用することを特徴とする、請求項1に記載されたエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項3】 (b) 3官能性又は4官能性フェノール樹脂として、フェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、及びテレフタルアルデヒドから選ばれた少なくとも一種類のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂を使用することを特徴とする、請求項1又は2に記載されたエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項4】 エポキシ樹脂、および請求項1ないし3のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 硬化剤が請求項1ないし3のいずれか1項に記載された硬化剤100重量部に対し、他のエポキシ樹脂硬化剤100重量部以下とからなり、エポキシ樹脂硬化剤の使用量が全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して全硬化剤中のエポキシと反応する基が0.5～2.0モルとなる量である、請求項4に記載されたエポキシ樹脂組成物。

【請求項6】 ビフェノール、テトラメチルビフェノール、クレゾールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、および請求項1ないし3のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項7】 エポキシ樹脂、請求項1ないし3のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤、および無機充填剤として、破碎型および/又は球状の、溶融および/又は結晶シリカ粉末を組成物全体の80～95重量%必須成分として配合してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

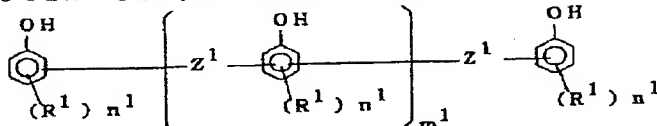
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低溶融粘度であり、かつ耐熱性、低吸湿性及び低応力性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂硬化剤に関する。さらに、低溶融粘度であり、かつ耐熱性、低吸湿性及び低応力性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】エポキシ樹脂は、その優れた硬化物性や取り扱いの容易さから、接着、注型、封止、積層、成型、塗装等の広い分野で使用されている。また、エポキシ樹脂には、多くの種類の硬化剤が使用でき、その硬化剤の選択により硬化物性が大きく変わるため、使用分野目的に応じて使い分けられている。近年、高分子材料の使用条件が苛酷になるにしたがって、高分子材料に対して要求される諸特性は厳しくなり、一般に用いられている各種の硬化剤では、要求特性を十分に満足できなくなってきた。例えば、ノボラック型フェノール樹脂を硬化

剤とするエポキシ樹脂組成物は、半導体封止用に用いられているが、この分野でも、要求性能は、厳しくなっている。すなわち、半導体装置の高集積化が進み、半導体素子の大型化が著しいとともに、パッケージそのものが小型化、薄型化している。また、半導体装置の実装も表面実装へと移行しており、表面実装においては半導体装置がハンダ浴に直接浸漬され、高温にさらされるため、吸湿された水分の急速な膨張により、パッケージ全体に大きな応力がかかり、封止材にクラックが入る。そのために、耐ハンダクラック性の良好な封止材用のエポキシ樹脂と硬化剤には、高い耐熱性、すなわち高いガラス転移温度と低吸湿性及び低応力性、すなわち低弾性率が要求される。また、溶融シリカ粉末のような無機充填剤を高充填することにより、低吸湿性及び低応力性、すなわち熱膨張率を改良することも広く行なわれているが、無機充填剤を高充填すると成型時の流動性が損なわれるため、封止材用のエポキシ樹脂と硬化剤には、低溶融粘度であることも要求されてきた。現在主として用いられているクレゾールノボラック型エポキシ樹脂と、フェノールノボラック樹脂硬化剤では、耐熱性、低吸湿性、低応力性、すなわち低弾性率及び低溶融粘度とも充分なものとは言えなくなってきた。最近これらの問題を解決するために、硬化剤として、テルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂または、アラルキルフェノール樹脂のようなフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を導入したフェノール樹脂を用いることにより、低吸湿性および低応力性を改良することも行なわれているが、これらのフェノール樹脂は、溶融粘度が高く、無機充填剤を高充填することはできない。溶融粘度\*



【0006】(式中R<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、Z<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数5~15の2価の炭化水素基であり、m<sup>1</sup>は、平均値で1.0以下の数であり、n<sup>1</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、0~4の整数である。)

(b) 下記一般式(II)で表される3官能性又は4官能性フェノール樹脂5~70重量部

一般式(II)

【0007】

【化4】

\*を下げるためにこれらの樹脂の分子量を下げると、硬化物の架橋密度が下がるため耐熱性が低下してしまう。また、耐熱性に優れた硬化物を得るために3官能性又は4官能性のフェノール樹脂を硬化剤として用いることも試みられているが、それらのフェノール樹脂の溶融粘度も比較的高く、また、得られた硬化物は、耐熱性には優れるが、低吸湿性および低応力性に劣るという欠点があった。一方、粉体塗料の分野においても流れ性の改良のため、溶融粘度の低い硬化剤が強く求められている。

10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、低溶融粘度であり、かつ耐熱性、低応力性及び低吸湿性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂硬化剤を提供すること、さらに、エポキシ樹脂硬化剤を使用した低溶融粘度であり、かつ耐熱性、低応力性及び低吸湿性に優れた硬化物を与えるエポキシ樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

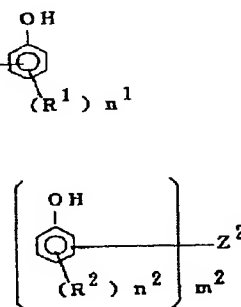
【0004】

20 【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の課題を解決するために種々研究を重ねた結果、分子量を特定したフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂および特定の構造を持つ3官能性又は4官能性フェノール樹脂を併用することによりその目的を達成できたものである。本発明は、

「1. (a) 下記一般式(I)で表される低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂30~95重量部一般式(I)

【0005】

【化3】



40 【0008】(式中R<sup>2</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~10のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のアラルキル基、アルコキシ基又は、ハロゲン原子であり、Z<sup>2</sup>は、炭素数1~15の3価又は4価の炭化水素基であり、m<sup>2</sup>は、3又は4の整数であり、n<sup>2</sup>は、互いに同一であっても異なってもよく、0~4の整数である。)

(c) (a) 成分および(b) 成分以外の構造の多価フェノール化合物0~40重量部からなることを特徴とするエポキシ樹脂硬化剤。

50 2. (a) 低分子量のフェノール核間に極性の少ない

炭化水素基を持つフェノール樹脂として、低分子量のテルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂、及びフェノールシクロヘキサン樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール樹脂を使用することを特徴とする、1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤。

3. (b) 3官能性又は4官能性フェノール樹脂として、フェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、及びテレフタルアルデヒドから選ばれた少なくとも一種類のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂を使用することを特徴とする、1項又は2項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤。

4. エポキシ樹脂、および1項ないし3項のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物。

5. 硬化剤が1項ないし3項のいずれか1項に記載された硬化剤100重量部に対し、他のエポキシ樹脂硬化剤100重量部以下とからなり、エポキシ樹脂硬化剤の使用量が全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して全硬化剤中のエポキシと反応する基が0.5~2.0モルとなる量である、4項に記載されたエポキシ樹脂組成物。

6. ビフェノール、テトラメチルビフェノール、クレゾールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物と、エビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、および1項ないし3項のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤を必須成分としてなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

7. エポキシ樹脂、1項ないし3項のいずれか1項に記載されたエポキシ樹脂硬化剤、および無機充填剤として、破砕型および／又は球状の、溶融および／又は結晶シリカ粉末を組成物全体の80~95重量%必須成分として配合してなる半導体封止用エポキシ樹脂組成物。」に関する。

【0009】本発明のエポキシ樹脂硬化剤の各成分の使用割合は、(a) 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂30~95重量部に対して、(b) 特定の構造を持つ3官能性または4官能性フェノール樹脂5~70重量部、(c) (a) 成分および(b) 成分以外の構造の多価フェノール化合物0~40重量部である。これら本発明のエポキシ樹脂硬化剤の各成分は、あらかじめ混合して、混合硬化剤を調製してから使用してもよいし、エポキシ樹脂組成物の製造時に各種の成分を混合する際、エポキシ樹脂硬化剤の各成分をそれぞれべつべつに添加して同時に混合してもよい。

【0010】(a) 低分子量のフェノール核間に極性の

少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂が30重量部以下では、低吸湿性や低応力性が不十分となり、また95重量部以上では耐熱性が不十分となる。

(b) 3官能性または4官能性フェノール樹脂5重量部以下では、耐熱性が不十分となり、70重量部以上では低吸湿性や低応力性が不十分となる。

(c) のa. b. 以外のフェノール樹脂を40重量部以上用いると本発明の効果が充分に発揮されなくなる。

【0011】次に、本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と本発明のエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物であるが、このエポキシ樹脂には、特に指定はなく、一般のエポキシ樹脂を使用することができる。また本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂としてビフェノール、テトラメチルビフェノール、クレゾールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物とエビハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

【0012】また本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明のエポキシ樹脂硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤を混合使用することができる。それら他のエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは、50重量部以下である。他のエポキシ樹脂硬化剤の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に発揮されなくなる。使用されるエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシと反応する基が0.5~2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは、0.7~1.2モルである。

【0013】充填材としては、例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどがあげられる。また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、無機充填材として、破砕型および／又は球状の、溶融および／又は結晶シリカ粉末充填剤を組成物全体の80~95重量%配合することが好ましい。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のエポキシ樹脂硬化剤の成分の一つである(a) 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂は、前記一般式(I)で表されるような構造を有していれば、その製法には特に制約はないが、一般的には、各種フェノール化合物とカルボニル基との付加縮合反応、不飽和結合の付加反応、 $\alpha$ -ヒドロキシアラキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアラキル基との縮合反応などの反応を用いてオリゴマー化し樹脂とする方法が用いられる。

【0015】ここで用いられるフェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール

ル、ブチルクレゾール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、メトキシフェノール、プロモフェノール等があげられる。

【0016】またそれらのフェノール化合物をオリゴマー化するために用いられるカルボニル基を持つ化合物としては、炭素数 5～15 の各種アルデヒド類またはケトン類が挙げられるが、例えば、ベンズアルデヒド、オクタナール、シクロヘキサノン、アセトフェノン等があげられる。

【0017】その不飽和結合を持つ化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、ジシクロペンタジエン、ノルボルネン、テルペン類などがあげられる。さらに、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物としては、例えば、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシキシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシキシレン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジメトキシジイソプロピルベンゼンなどがあげられる。

【0018】フェノール化合物をオリゴマー化し樹脂とするためのカルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物との反応は、一般的な反応方法が用いられる。すなわち、酸性触媒の存在下に、20～200℃の温度で1～20時間反応させる。その反応に際しては、製造する(a)低分子フェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂の分子量を十分に低くするため(一般式(1)中で $m'$ の平均値を、1.0以下とするため)カルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物に対するフェノール化合物の使用割合を十分に大きくする必要がある。その割合は、通常は、カルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物1モルに対してフェノール化合物の使用量は2～10モル、好ましくは、4～10モルである。また、生成したフェノール樹脂を再結晶、抽出、または、蒸留のような方法で処理して分子量を調節することもできる。

【0019】種々の低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を導入したフェノール樹脂の中では、入手のし易さや、硬化物性などからテルペンフェノール樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、フェノールベンズアルデヒド樹脂または、フェノールシクロヘキサノン樹脂の低分子重量品が好ましい。

【0020】本発明のエポキシ樹脂硬化剤の他の成分である(b)特定の構造を持つ3官能性または4官能性フェノール樹脂は、前記一般式(II)で表されるような構造を有していれば、その製法には特に制約はないが、一般的には、各種フェノール化合物とカルボニル基との付

加縮合反応、不飽和結合の付加反応、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基との縮合反応等の反応を用いて炭素数1～15の3価または4価の炭化水素基に3個または4個のフェノール化合物が結合した化合物とする方法が用いられる。ここで用いられるフェノール化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、ブチルクレゾール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、メトキシフェノール、プロモフェノール等があげられる。

【0021】またそれらのフェノール化合物を3官能性または4官能性とするために用いるカルボニル基を持つ化合物としては、炭素数1～15の各種アルデヒド類またはケトン類が挙げられるが、例えば、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、クロトンアルデヒド、シナムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド、テレフタルアルデヒド、シクロヘキサジアルデヒド、トリシクロデカンジアルデヒド、ノルボルナンジアルデヒド、スベルアルデヒドなどがあげられ、カルボニル基と不飽和結合を持つ化合物としては、イソプロペニルベンズアルデヒド、イソプロペニルアセトフェノン、シトロネラール、シトラール、ベリルアルデヒドなどがあげられる。その不飽和結合を持つ化合物としては、例えば、トリビニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼンなどがあげられる。さらに、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物としては、例えば、トリヒドロキシメチルベンゼン、トリヒドロキシイソプロピルベンゼン、トリメトキシメチルベンゼン、トリメトキシイソプロピルベンゼンなどがあげられる。不飽和結合と $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物としては、例えば、ジヒドロキシメチルスチレン、ジヒドロキシメチル $\alpha$ -メチルスチレン、ジメトキシメチルスチレン、ジメトキシメチル $\alpha$ -メチルスチレン、ヒドロキシメチルジビニルベンゼン、ヒドロキシメチルジイソプロピルベンゼン、メトキシメチルジビニルベンゼン、メトキシメチルジイソプロピルベンゼンなどがあげられる。

【0022】フェノール化合物を3官能性または4官能性とするためのカルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物との反応は、一般的な方法が用いられる。すなわち、酸性触媒の存在下に、20～200℃の温度で1～20時間反応させる。その反応に際しては、3官能性または4官能性以外の高分子量成分の生成を押さえるためカルボニル基または不飽和結合を持つ化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物に対するフェノール化合物の使用割合を十分に大きくする必要がある。その割合は、通常は、カルボニル基または不飽和結合を持つ化合

物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキル基または、 $\alpha$ -アルコキシアルキル基を持つ化合物1モルに対してフェノール化合物の使用量は4~30モル、好ましくは6~20モルである。また、生成したフェノール樹脂を再結晶、抽出、または、蒸留のような方法で処理して高分子量成分を除去することもできる。

【0023】種々の(b)特定の構造を持つ3官能性または4官能性フェノール樹脂の中では、入手のし易さや、硬化物性などからフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、シナムアルデヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒド、およびテレフタルアルデヒドから選ばれた少なくとも一種類のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂が好ましい。

【0024】また本発明のエポキシ樹脂硬化剤には、特性の微調整等のために、(c)(a)成分および(b)成分以外の構造の多価フェノール化合物を混合使用することができる。この混合することができる他の多価フェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂などの種々のフェノール樹脂類や、種々のフェノール類と、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒドなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂などの各種のフェノール樹脂類などがあげられる。

【0025】次に、本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と本発明のエポキシ樹脂硬化剤を必須成分として配合してなるエポキシ樹脂組成物であるが、このエポキシ樹脂には、特に指定はなく、一般のエポキシ樹脂を使用することができる。その使用するエポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、テトラメチルビスフェノールF、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類と、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール系化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂やジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどの種々のアミン化合物と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、メチルヘキサヒドロフタル酸、ダイマー酸などの種々のカルボン酸類と、エピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0026】また本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂としてピフェノール、テトラメチルピフェノール、クレゾールノボラック樹脂、テルペンフェノール樹脂、及びジシクロペンタジエンフェノール樹脂から選ばれた少なくとも一種類のフェノール化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂を使用することが好ましい。

【0027】また本発明のエポキシ樹脂組成物には、本発明のエポキシ樹脂硬化剤以外のエポキシ樹脂硬化剤を混合使用することができる。その混合することができる他の硬化剤としては、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、臭素化ビスフェノールA、臭素化フェノールノボラック樹脂などの種々のフェノール類や、種々のフェノール類とアセトアルデヒド、プロピルアルデヒドなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂の各種のフェノール樹脂類、それら各種のフェノール(樹脂)類のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセテート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸などの酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類などが挙げられる。

【0028】それら他のエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤100重量部に対して100重量部以下が好ましく、より好ましくは、50重量部以下である。他のエポキシ樹脂硬化剤の使用割合が多すぎると、本発明の効果が充分に発揮されなくなる。使用されるエポキシ樹脂硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシと反応する基が0.5~2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは、0.7~1.2モルである。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物には、他の一般のエポキシ樹脂組成物と同様に、各種添加剤を配合することができる。それら各種添加剤としては、例えば、硬化促進剤、充填材、カップリング剤、難燃剤、可塑剤、反応性希釈剤、顔料等が挙げられ、必要に応じて適宜に配合することができる。その硬化促進剤としては、たとえば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、等のイミダゾール類、2,4,6-トリリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルメチルアミン、DBU、DCMU等のアミン類、トリ

ブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス（ジメトキシフェニル）ホスフィン等の有機リン化合物、及びそれらの塩などが挙げられる。その充填材としては、例えば、熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどがあげられる。また、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、無機充填材として、破碎型および／又は球状の、熔融および／又は結晶シリカ粉末充填剤を組成物全体の80～95重量%配合することが好ましい。その難燃剤としては、例えば、臭素化合物、三酸化アンチモン、リン酸などがあげられ、さらに使用するエポキシ樹脂の一部を臭素化エポキシ樹脂として用いることによっても難燃化することができる。本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、低熔融粘度であり、かつ耐熱性、低吸湿性及び低応力性に優れた硬化物を与える。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、低熔融粘度であり、かつ耐熱性、低吸湿性及び低応力性に優れた硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成型、積層、塗装等の用途に有利に用いることができ、特に半導体封止の用途に有用である。

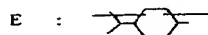
【0030】

【実施例】以下に、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の各成分\*

		製 造 例				
		1	2	3	4	5
フェノール系樹脂製造用樹脂成分の析出結果	フェノール	752	752	752	—	752
	オルソクレゾール	—	—	—	864	—
	リモネン	272	—	—	—	—
	ジシクロペンタジエン	—	264	—	—	—
	$\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシキシレン	—	—	276	—	—
	ベンズアルデヒド	—	—	—	212	—
	シクロヘキサノン	—	—	—	—	98
	ケイタングステン酸	10	10	—	—	—
	パラトルエンスルホン酸	—	—	10	10	10
生成物の析出結果	Z <sup>1</sup> の構造	E	F	G	H	I
	m <sup>1</sup> の平均値	0.2	0.5	0.9	0.7	0.3
構造結果	水酸基当量 (g/eq.)	171	178	158	163	140
	軟化点 (°C)	81	87	57	72	61

【0033】（註） 表中E～Iは次の化学式で示される基である。

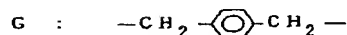
【化5】



【化6】



【化7】



【化8】

\*分の製造例、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の実施例、さらに本発明のエポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

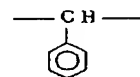
【0031】（a） 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂製造例1～5 温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量3リットルの三つ口フラスコに、フェノール又は、オルソクレゾール、及びリモネン、ジシクロペンタジエン、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジヒドロキシキシレン、ベンズアルデヒド又は、シクロヘキサノン及びケイタングステン酸又は、パラトルエンスルホン酸を表1に示した量仕込み、120°Cで8時間保持して反応を行わせた。続いて、メチルイソブチルケトン1000gを加え完全に熔融させた。水洗して反応触媒等を除いた後、未反応のフェノール又は、オルソクレゾール及びメチルイソブチルケトンを減圧除去して目的のフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂の一般式（I）中のZ<sup>1</sup>の構造及びm<sup>1</sup>の平均値、水酸基当量、及び軟化点を表1に示した。

【0032】

【表1】

40

H :



【化9】

I :



【0034】（b） 特定の構造を持つ2官能性又は4官能性フェノール樹脂製造例6～11 温度計、攪拌装置、冷却管を備えた内容量3リットルの三つ口フラスコに、フェノール又は、オルソクレゾール、及びヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、シナムアル

デヒド、グリオキザール、グルタルアルデヒドまたは、テレフタルアルデヒド及びパラトルエンスルホン酸を表 2 に示した量仕込み、100℃5時間保持して反応を行わせた。続いて、メチルイソブチルケトン1000gを加え完全に溶解させた。水洗して反応触媒等を除いた後、未反応のフェノール又は、オルソクレゾール及びメ\*

\*チルイソブチルケトンを減圧除去して目的のフェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂の一般式 (II) 中の  $Z^2$  の構造及び  $m^2$  の平均値、水酸基当量、及び軟化点を表 2 に示した。

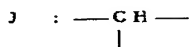
【0035】

【表 2】

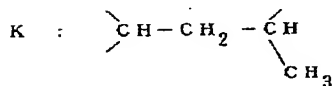
		製 造 例					
		6	7	8	9	10	11
フ ェ ノ ール 用 樹 脂 の 製 造	フェノール	752	752	—	—	752	752
	オルソクレゾール	—	—	864	864	—	—
	ヒドロキシベンズアルデヒド	122	—	—	—	—	—
	クロトンアルデヒド	—	70	—	—	—	—
	シナムアルデヒド	—	—	132	—	—	—
	グリオキザール	—	—	—	58	—	—
生 成 ・ 物 分 の 折 構 造 景	グルタルアルデヒド	—	—	—	—	100	—
	テレフタルアルデヒド	—	—	—	—	—	134
	パラトルエンスルホン酸	10	10	10	10	10	10
生 成 ・ 物 分 の 折 構 造 景	$Z^2$ の構造	J	K	L	M	N	O
	$m^2$ の平均値	3	3	3	4	4	4
	水酸基当量 (g/eq.)	99	114	149	121	112	120
	軟化点 (°C)	118	103	120	158	134	161

【0036】 (註) 表中 J~O は次の化学式で示される基である。

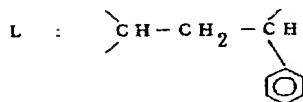
【化10】



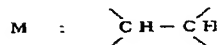
【化11】



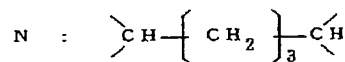
【化12】



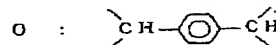
【化13】



【化14】



【化15】



【0037】 エポキシ樹脂硬化剤の実施例 1~6  
30 上記各製造例で製造した (a) 低分子量のフェノール核間に極性の少ない炭化水素基を持つフェノール樹脂、

(b) 特定の構造を持つ 3 官能性又は 4 官能性フェノール樹脂、及び (c) (a) 成分および (b) 成分以外の構造の多価フェノール化合物として一般的なフェノールノボラック樹脂を表 3 に示したように、溶解混合し各エポキシ樹脂硬化剤を製造した。これらのエポキシ樹脂硬化剤の溶解粘度、水酸基当量、及び軟化点を測定し表 3 に示した。

【0038】

40 【表 3】



		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
エ ポ キ シ 製 樹 造 脂 衆 硬 件 化 剤 重 量 部	(a) 成分						
	製造例 1	80	70	—	—	—	—
	製造例 2	—	—	60	—	—	—
	製造例 3	—	—	—	70	—	—
	製造例 4	—	—	—	—	50	—
	製造例 5	—	—	—	—	—	80
	(b) 成分						
	製造例 6	20	—	—	—	—	—
	製造例 7	—	—	20	—	—	—
	製造例 8	—	—	—	—	40	—
	製造例 9	—	—	—	30	—	—
	製造例 10	—	30	—	—	—	—
	製造例 11	—	—	—	—	—	20
	(c) 成分						
	フェノールノボラック樹脂 *1	—	—	20	—	10	—
分 析 結 果	溶解粘度 at 150℃ (PS)	1.0	1.1	0.7	0.7	1.1	0.6
	水酸基当量 (g/eq.)	149	148	142	145	149	135
	軟化点 (℃)	87	91	88	84	88	78

【0039】(註) \*1: フェノールノボラック樹脂  
(群衆化学社製、水酸基当量: 1. 3、軟化点: 85℃)

【0040】エポキシ樹脂組成物実施例 7~12 および比較例 1~3

表 4 に示したように、エポキシ樹脂としてテトラメチル  
ビフェノールから誘導されたエポキシ樹脂、ビフェノール  
とテトラメチルビフェノールから誘導されたエポキシ  
樹脂、またはオルソクレゾールノボラック樹脂から誘導  
されたエポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤として実施例  
1~6 で製造した各エポキシ樹脂硬化剤、一般的なフェ  
ノールノボラック樹脂、製造例 1 の低分子量のテルペン  
フェノール樹脂、または製造例 6 の 3 官能性成分を主成  
分とするフェノール樹脂、臭素化エポキシ樹脂として臭  
素化フェノールノボラックエポキシ樹脂、無機充填剤と  
してシリカ粉末、硬化促進剤としてトリフェニルホスフ  
インを用い、さらに難燃助剤として三酸化アンチモン、  
充填材表面処理剤としてエポキシシラン、離型剤として

カルナバワックスをそれぞれ用いて、各エポキシ樹脂組  
成物を配合した。次いで、各配合物をミキシングロール  
を用いて 70~130℃ の温度で 5 分間熔融混合した。  
得られた各熔融混合物はシート状に取り出し、粉碎して  
各成形材料を得た。これらの各成形材料を用い低圧トラ  
ンスファー成形機で金型温度 180℃、成形時間 180  
秒で成形して、各試験片を得、180℃ で 8 時間ポスト  
キュアさせた。また、各成形材料の流れ性をスパイラ  
ルフローで測定した。各成形材料のスパイラルフロー測  
定値、及び各試験片のポストキュア後のガラス転移温  
度、吸湿率、及び曲げ弾性率を試験した結果は表 4 に示  
す通りであり、実施例 7~12 の各成形材料は、比較例  
1~3 の成形材料に較べて流れ性（即ち高スパイラルフ  
ロー）、耐熱性（即ち高ガラス転移温度）、耐湿性（即  
ち低吸湿率）、低応力性（即ち低弾性率）のバランスに  
優れていた。

【0041】

【表 4】

		実 施 例						比 較 例		
		7	8	9	10	11	12	1	2	3
エ ポ キ シ 樹 脂 組 成 物 配 合	エポキシ樹脂	A	B	C	A	A	A	A	A	A
	配合量	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エポキシ樹脂硬化剤	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例6	D
	配合量	82	91	75	80	82	75	95	55	57
	臭素化エポキシ樹脂*1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	無機充填剤 *2	768	804	740	760	768	740	820	680	668
	硬化促進剤 *3	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	難燃化助剤 *4	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	難型剤 *5	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	カップリング剤 *6	1	1	1	1	1	1	1	1	1
スパイラルフロー (ca)		82	80	75	83	79	81	88	37	51
硬 化 物 性	ガラス転移温度℃ *7	145	148	150	142	147	141	121	156	134
	吸湿率 % *8	0.23	0.22	0.24	0.23	0.22	0.23	0.23	0.39	0.34
	曲げ弾性率 *9 (Kg/mm <sup>2</sup> )	1730	1720	1760	1720	1770	1740	1710	2020	1860

【0042】A：テトラメチルピフェノールから誘導されたエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社商品名 エピコートYX4000H、エポキシ当量：193）

B：ピフェノールとテトラメチルピフェノールから誘導されたエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社商品名 エピコートYL6121H、エポキシ当量：172）C：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社商品名 エピコート180H65、エポキシ当量：203）

D：フェノールノボラック樹脂（群栄化学社製、3官能性成分含有量：15%、水酸基当量：103、軟化点：85℃、熔融粘度 at 150℃：2.6PS）

\*1：臭素化フェノールノボラックエポキシ樹脂（日本化薬社商品名 Bren S エポキシ当量：285、臭素含有量：36%）

\*2：シリカ粉末（龍森社商品名 RD-8）

\*3：トリフェニルホスフィン

20 \*4：三酸化アンチモン

\*5：カルナバワックス

\*6：エポキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-403）

\*8：85℃ 85%RH 168時間後の吸湿率

\*9：JIS-K6911に従ってテストを行った。

【0043】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂硬化剤およびエポキシ樹脂組成物は、低熔融粘度であり、かつ耐熱性、低応力性及び耐湿性に優れた硬化物を与えるので、接着、注型、封止、成型、積層、塗装等の用途に有利に用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01L 23/31